Über die

Einwirkung

von

Unterchloriger Säure

auf

einige organische Substanzen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Facultät

der kgl. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Richard Lauch

aus Schönnewitz b. Halle a/S.

München.

Kgl. Hof-Buchdruckerei von E. Mühlthaler.

1887.

Über die

Einwirkung

von

Unterchloriger Säure

auf

einige organische Substanzen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Facultät

der kgl. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Richard Lauch

aus Schönnewitz b. Halle a/S.

München.

Kgl. Hof-Buchdruckerei von E. Mühlthaler.

1887.

Meinen theuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548321_0070

Es sei mir an dieser Stelle erlaubt, Herrn Privatdocenten **Dr. A. Einhorn,** unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit zum grössten Theil entstanden ist, für seinen Beistand, den er mir mit Rath und That reichlich angedeihen liess, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor **Dr. A. von Baeyer,** meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Die Isolirung der in den Bleichsalzen enthaltenen Säure wurde zuerst von Balard[1]) mit Erfolg ausgeführt.

Beim Zerlegen einer wässrigen Lösung eines unterchlorigsauren Salzes durch Salze, welche unlösliche Chlorverbindungen geben, wie die der Metalle Pb, Hg, Ag, erhielt er eine bleichende Lösung, die bei Anwendung von Quecksilber- und Bleiverbindungen sofort, bei Silbersalzen, in Gegenwart einer geringen Menge eines freien Alkalis etwas später zersetzt wurde, wobei sich unter starkem Aufbrausen Sauerstoff entwickelte.

Durch Ansäuren der Lösung des unterchlorigsauren Salzes mittelst Salpetersäure, wurde letzteres wohl zerlegt, jedoch unter vollständiger Zersetzung des Salzes, indem sich unter Erwärmung der Flüssigkeit Chlor entwickelte.

Um zu günstigeren Resultaten zu gelangen, neutralisirte Balard die Lösung des unterchlorigsauren Salzes mit Salpetersäure und zersetzte sie mit Silbersalz. Sofort entstand ein dicker Niederschlag von Chlorsilber und die überstehende Flüssigkeit zeigte im hohen Grade bleichende Eigenschaften; jedoch sehr bald schied sich Chlorsilber ab, wodurch die bleichende Wirkung der Lösung verloren ging.

Ein ganz gleiches Verhalten konnte beobachtet werden, als in Wasser vertheiltes Silberoxyd mit Chlorwasser behandelt wurde; die stark bleichende Flüssigkeit, welche sich dabei bildet, scheidet ebenfalls leicht Chlorsilber ab, die bleichende Wirkung geht so verloren. Leitet man Chlor in eine solche Lösung, so wird ein geringer Theil Unterchlorigersäure regenerirt und beim Ueberdestilliren im Vacuum geht nun eine sehr verdünnte Lösung Unterchlorigersäure über.

Bessere Resultate erzielte Balard, als er statt des Silberoxyds Quecksilberoxyd anwendete, welches er mit der zwölffachen Menge destillirten Wassers anrührte und in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche eintrug. Beim Schütteln fand eine energische Absorption

[1]) Annal. Chem. Pharm. 14. 167.

statt und die erhaltene Flüssigkeit lieferte beim Destilliren eine concentrirtere Säure, wie die bei der vorhergehenden Methode erhaltene.

Ein unterchlorigsaures Salz, das in hinreichender Menge mit Chlormetall gemischt ist und mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt wird, entwickelt unter Aufbrausen Chlor. Es nimmt sowohl das unterchlorigsaure Salz, als das Chlormetall an dieser Reaction theil. Gay-Lussac[1]) beobachtete aber, dass eine verdünnte Schwefelsäure, die sehr vorsichtig zu einem solchen Gemisch gegeben wird und nur hinreichend ist, um das unterchlorigsaure Salz zu zersetzen, kein Chlor entwickelt, sondern nur die Unterchlorigesäure in Freiheit setzt, die durch Destillation rein erhalten werden kann.

Chlorkalk zersetzt man nach Gay-Lussac nach diesem Verfahren am Besten durch sehr verdünnte Salpetersäure und destillirt.

Williamson[2]) fand einen anderen Weg zur Darstellung von Unterchlorigersäure.

Er hatte gefunden, dass eine Lösung von kohlensaurem Alkali oder Kalk beim Einleiten von Chlor Chlormetall und freie Unterchlorigesäure bildet. Bei längerem Stehen dieser Flüssigkeit verwandelt sich jedoch das Chlormetall durch Oxydation in das Chlorat, in Folge der Einwirkung der freien Unterchlorigensäure, wodurch auch die bleichende Wirkung der Lösung verloren geht. Bei rascher Erhitzung der erhaltenen Flüssigkeit lässt sich aber die Unterchlorigesäure überdestilliren.

Die nach den bisher beschriebenen Methoden dargestellte Unterchlorigesäure ist jedoch nicht ganz rein.

Bei der Addition von Unterchlorigersäure an ungesättigte Verbindungen erhielt Carius[3]) bei Anwendung von solch präparirter Säure immer beträchtliche Mengen von Chloradditionsprodukten. Der Grund liegt darin, dass sich Unterchlorigesäure, selbst bei einem Gehalte von nur wenig Procenten, ziemlich rasch zersetzt. Das entwickelte Chlor wirkt dann in anderem Sinne als die Unterchlorigesäure auf die vorhandene organische Substanz ein.

Um dieser Zersetzung vorzubeugen, versetzte Carius die Unterchlorigsäurelösungen mit Quecksilberoxyd, welches auf 300 Grad erhitzt worden war. Er erreichte hiermit, dass das durch Zersetzung

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 43. 160.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 53. 133.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 126. 159.

entstandene Chlor wieder in Unterchlorigesäure zurückverwandelt, und so eine reine Lösung der Säure erhalten wird.

Carius änderte in Folge dessen die Methode Balards [1]), Unterchlorigesäure durch Einwirkung von Chlor auf Quecksilberoxyd darzustellen, dahin ab, dass er auf 300° erhitzt gewesenes Quecksilberoxyd anwendete. Es war dann nicht nöthig, die erhaltene bleichende Flüssigkeit zu destilliren, sondern sie konnte sofort als eine ziemlich stark concentrirte und dabei reine Lösung von Unterchlorigersäure verwerthet werden.

Unterchlorigesäure, die durch Einleiten von Chlor in kalte Kalilauge gebildet wird, zersetzt sich sehr leicht.

Sandmayer [2]) wendete dies Verfahren an, um zu den Aethern der Unterchlorigensäure zu gelangen, erhielt jedoch keine günstigen Resultate. Dagegen zeigte sich diese Methode sehr brauchbar, um die Unterchlorigesäure in statu nascendi auf organische Substanzen einwirken zu lassen und ist es Sandmayer so gelungen, den Methyl- und Aethyläther der Unterchlorigensäure herzustellen.

Alle diese Methoden leiden aber an Uebelständen. Entweder geben sie nur sehr geringe Ausbeuten, oder man hat mit freiem Chlor zu arbeiten, was sehr lästig ist.

Der natürlichste Weg, freie Unterchlorigesäure zu erhalten, ist der, Chlorkalklösungen durch geeignete Säuren zu zersetzen.

Starke Säuren hatten sich nicht bewährt. Es lag deshalb nahe, schwache Säuren der Einwirkung zu unterziehen.

Bereits Gay-Lussac [3]) hatte Versuche in dieser Hinsicht mit der Kohlensäure angestellt und gefunden, dass dieselbe wohl auf unterchlorigsaure Salze einzuwirken vermag, jedoch sehr bald durch die in Freiheit gesetzte Unterchlorigesäure an der weiteren Einwirkung verhindert wird.

Eine andere sehr schwache Säure, die Borsäure, war bisher nicht in Anwendung gebracht worden. Herr Prof. v. Baeyer stellte in Folge dessen Versuche mit derselben an, die den Erwartungen auch vollständig entsprachen. Die Borsäure, obgleich eine so schwache Säure, vermag doch vollständig die Unterchlorigesäure aus den Bleichsalzen abzuscheiden, ist jedoch nicht stark genug, um die in Freiheit gesetzte Unterchlorigesäure zu zersetzen.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 14. 167.
[2]) Berichte XIX. 857.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 43. 160.

Nach Erlenmayer und Rosenhek[1]) gibt es noch verschiedene andere Körper, welche in demselben Sinne auf Chlorkalklösungen einwirken, z. B. Monocalciumphosphat, Phosphorsäure, Kaliumbichromat etc.

Die Brauchbarkeit der neuen Methode zu untersuchen, wurde von Herrn Prof. v. Baeyer mir übertragen. Es wurden bekannte Additionsprodukte von Unterchlorigersäure an ungesättigte Verbindungen hergestellt[2]), um die Eigenschaften derselben mit denen der nach der neuen Herstellungsweise der Unterchlorigensäure erhaltenen vergleichen zu können. Die Resultate waren in allen Fällen die gleichen und so die Anwendbarkeit des neuen Verfahrens erwiesen. Es bietet vor allen anderen den grossen Vortheil, beliebige Mengen Unterchlorigersäure auf bequeme Weise und schnell erhalten zu können. Man hat nur nöthig eine Chlorkalklösung mit gepulverter Borsäure zu versehen, tüchtig zu schütteln, wobei ein festes, weisses Calciumborat ausfällt und zu filtriren, um eine zu den Versuchen geeignete, dabei sehr concentrirte Lösung von Unterchlorigersäure zu erhalten.

---

[1]) Berichte XIX. 489.

[2]) Berichte XVIII. 2287.

Experimenteller Theil.

I. Theil.

Aethylchlorhydrin.

$C_3\ H_3 \cdot Cl \cdot (OH) \cdot (O\ C_2\ H_5)$.

Allyläther, vom Siedepunkte 64° bei 720^{mm}, nach Brühl aus Allyljodid und Natriumäthylat dargestellt, wird zu einer mit überschüssiger Borsäure versetzten Chlorkalklösung gegeben. Das Gemenge lässt man unter öfterem Umschütteln 12 Stunden im Dunkeln stehen und schüttelt dann die Flüssigkeit, sammt dem Niederschlage von Calciumborat, wiederholt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit kohlensaurem Natrium und Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein Oel, das nach wiederholtem Fraktioniren bei 182°—184° siedet. Dieses Oel zeigt sich in seinem Siedepunkte, wie in allen seinen Eigenschaften vollständig identisch mit dem von Reboul[2]) und Henry[3]) beschriebenen Aethylchlorhydrin.

Eine Cl Analyse ergab folgendes Resultat:

Gefunden.	Berechnet für $C_5\ H_{11}\ O_2\ Cl$.
Cl 26,0.	25,6 pCt.

Chlorbromhydrin.

$CH_2 \cdot Br. \cdot CH \cdot Cl \cdot CH_2\ OH$.

Man verfährt hier in derselben Weise, wie beim Aethylchlorhydrin angegeben worden ist. Das Bromallyl wird zu der mit Borsäure versetzten Chlorkalklösung gegeben und unter öfterem Umschütteln 12 Stunden im Dunkeln stehen gelassen. Die Flüssigkeit wird wiederholt mit Aether ausgewaschen und die mit kohlensaurem

[1]) Ann. Chem. Pharm. 200. 172.
[2]) Ann. Chem. Pharm. Supl. I. 236.
[3]) Berichte V. 449 und Jahresberichte 1872, 331.

Natrium und Wasser gewaschene ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers erhält man ein Oel, welches den Siedepunkt 197°—199° zeigt. Dieser Siedepunkt, wie sein ganzes Verhalten stimmt vollständig mit dem von Henry [1]) beschriebenen Chlorbromhydrin überein.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Gefunden.		Berechnet
	I	II	für $C_3 \cdot H_8 \cdot O \cdot Br \cdot Cl$.
Ag Cl + Ag Br	190,98.	191,25.	191,06 pCt.

Diallyldichlorhydrin.

$C_6\ H_{10} \cdot (OH)_2 \cdot Cl_2$.

Diallyl ist nach Berthelot [2]) und Luca aus Jodallyl mittelst Natrium dargestellt worden, es zeigte den Siedepunkt 58°—60°, bei 720 mm.

Man behandelt es in derselben Weise wie bei den vorhergehenden Verbindungen wiederholt angegeben ist. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein Oel, das unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zersetzung destillirbar ist; im Vacuum jedoch siedet es unzersetzt bei 100°. Es gleicht in jeder Hinsicht dem von Henry [3]) und Przybytek [4]) beschriebenen Diallylchlorhydrin.

Eine Cl Analyse ergab folgendes Resultat:

Gefunden.	Berechnet für $C_6\ H_{10}\ (OH)_2\ Cl_2$.
Cl 38,4	37,9 pCt.

Styrolenchlorhydrin.

$C_6\ H_5\ ..\ CH\ Cl\ ..\ CH_2\ OH$.

Das zu diesem Versuche nöthige Styrol ist aus β Bromhydrozimmtsäure durch Erhitzen mit Sodalösung dargestellt worden, es siedete bei 144°—145°.

Beim Zusatz von Styrol zu einer klaren Lösung von Unterchlorigersäure tritt nach wenigen Augenblicken Reaction ein. Die Flüssigkeit erwärmt sich, wird trüb, indem sich Calciumborat abscheidet. Der Geruch nach Styrol verschwindet, wofür jedoch ein andrer, die Augen stark zu Thränen reizender, intensiver Geruch auftritt. Das Gemisch lässt man 12 Stunden stehen, neutralisirt

[1]) Berichte VII. 758.
[2]) Ann. Chem. Ph. 100. 361.
[3]) Berichte II. 279. III, 309.
[4]) Berichte XVIII. 1350.

es darauf mit unterschwefligsaurem Natrium und schüttelt es wiederholt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit kohlensaurem Natrium und Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers erhält man ein Oel, das bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung bei 232° siedet, intensiv riecht und die Augen stark angreift. Im Vacuum kann das Oel unzersetzt fractionirt werden, es siedet unter 40^{mm} Druck bei 147°.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Gefunden.		Berechnet für $C_6 H_{10} O_2 Cl_2$.
C 60. 85.	60,7	61,3 pCt.
H 5,7	5,9	5,6 pCt.

Zum Vergleich wurde Styrol der Einwirkung einer Unterchlorigsäurelösung ausgesetzt, die mittelst Quecksilberoxyd und Chlor nach der von Carius verbesserten Methode von Balard dargestellt worden war. Das erhaltene Einwirkungsprodukt ist vollständig identisch mit dem nach unserer Methode erhaltenen und soeben beschriebenen Körper.

Styrolenchlorhydrin lässt sich sehr leicht verseifen. Kocht man es einige Zeit am Rückflusskühler mit kohlensaurem Natrium, so verschwindet das Oel vollständig. Zieht man die erhaltene Lösung mit Aether aus, so erhält man nach dem Verdunsten des Lösungsmittels schöne, Cl freie Krystalle von Schmelzpunkt 67° 68°. Es ist dies der Schmelzpunkt des Styrolenalkohols, welcher bei dieser Reaction erwartet wurde.

II. Theil.

Bei der Einwirkung Unterchlorigersäure auf Chinolin hatte ich gehofft, einen der Phenose ähnlichen Körper zu erhalten, jedoch vergeblich. Die Reaction verläuft in anderer Richtung, gibt kein einfaches Additionsproduct, bietet aber doch manche interessante Erscheinungen.

Versetzt man eine wässrige Lösung von borsaurem Chinolin mit Chlorkalklösung, so trübt sich nach kurzer Zeit das Gemisch und nach einigen Stunden scheiden sich schöne weisse, chlorhaltige Nadeln ab, von Schmelzpunkt 112°.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Gefunden.	I.	II.	III.	Berechnet für $C_9 H_6 \cdot N \cdot O \cdot Cl$
C	59,88	59,71	60,44	60,17 pCt.
H	4,1	3,4	3,4	3,34 pCt.
N			7,7	7,8 pCt.
Cl			19,79	19,69 pCt.

Trotz der leichten Löslichkeit der Verbindung in den meisten Lösungsmitteln hat man beim Umkrystallisiren auf die richtige Wahl des Lösungsmittels genau zu achten, denn manches derselben zersetzt die neue Verbindung äusserst leicht. Am zweckmässigsten hat sich, ausser warmen Wassers, warmer Essigäther erwiesen, aus dessen Lösung sich beim Erkalten das Einwirkungsprodukt von H O Cl auf Chinolin in dicken, säulenförmigen Krystallen abscheidet.

Um diesen Körper in grösserer Menge darzustellen, hat sich folgendes Verfahren als sehr geeignet erwiesen.

In einem grösseren Becherglase werden etwa 150 gr Borsäure in 400 gr Wasser bei Siedetemperatur gelöst, unter Umrühren 50 gr Chinolin tropfenweise dazugegeben. Das Chinolin muss sich bald auflösen, sonst ist die zur Lösung nothwendige Borsäure nicht vorhanden, die man noch einträgt; man erhält dann eine hellgelbe, klare Flüssigkeit, die sofort in einen Kolben von etwa 3 Ltr. Inhalt eingetragen wird, worin man sie erkalten lässt. Hierbei scheidet sich eine Krystallmasse von borsaurem Chinolin und überschüssiger Borsäure ab, die in kaltem Wasser aufgelöst werden soll, was nur unter Anwendung von viel Flüssigkeit gelingt, da das borsaure Chinolin sehr schwer in Lösung geht. Wenn man die Krystallmasse 5—6 Mal mit je $1^1/_2$—2 Liter Wasser gehörig ausschüttelt, so erfolgt jedoch die Lösung beinahe vollkommen, sie ist nur deshalb nicht ganz vollständig, weil ein allerdings verschwindend kleiner Theil des borsauren Chinolins bei der Behandlung mit Wasser eine Zerzetzung erleidet. Fügt man zu der wässrigen Lösung jetzt den fünften Theil ihres Volumens einer verdünnten Chlorkalklösung, die man durch zwölfstündiges Digeriren von 200 gr Chlorkalk mit einem Kilo Wasser beim Filtriren erhält, und lässt das Gemisch zweckmässig über Nacht stehen, so scheidet sich aus der grossen Masse Flüssigkeit der chlorhaltige Körper in vollständig reinem Zustande aus.

In Mineralsäuren löst er sich leicht auf, desgleichen in Alkalien, aus deren Lösung er durch Kohlensäure unverändert ausgefällt wird; kocht man jedoch die alkalische Lösung einige Zeit und leitet erst dann CO_2 ein, so fällt nunmehr aus der Lösung Carbostyril aus.

Die Bildung von Carbostyril aus der chlorhaltigen Verbindung erfolgt übrigens durch die verschiedenartigsten Reagentien mit grosser Leichtigkeit, z. B. beim Kochen derselben mit Silberoxyd und beim Erwärmen mit SO_2.

Wenn es sich jedoch darum handelt, grössere Mengen von Carbostyril herzustellen, so wird man zweckmässig die zuerst angeführte Methode wählen, durch die das Carbostyril nunmehr ein ganz leicht zugänglicher Körper geworden ist.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass man auch direkt, ohne Isolirung des Cl haltigen Zwischenproduktes aus Chinolin, Carbostyril herstellen kann; setzt man nämlich Chinolin einer klaren Lösung von Unterchlorigersäure zu, so tritt eine sehr starke Erwärmung ein, die man zweckmässig durch Abkühlen mässigt, die Flüssigkeit trübt sich in Folge des Abscheidens von Calciumborat. Aus der stark verharzten Reactionsmasse kann man nun beim Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des Lösungsmittels Carbostyril-Krystalle vom Schmelzpunkt 199° erhalten.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Gefunden.		Berechnet für $C_9 H_6 \cdot N OH$
C	74,28	74,48 pCt.
H	5,08	4,8 pCt.
N	9,59	9,6 pCt.

Erlenmayer und Rosenhek[1]) haben bei der Ausführung derselben Reaction die Bildung verschiedener Nebenprodukte beobachtet, wie Trichlorchinolin, Dichlorchinolin, Mono- und Trichlorcarbostyril, ausserdem constatiren sie, dass dabei Säuren auftreten, nämlich Ameisensäure und Säuren aus der Acrylsäure-Reihe.

Schon das Auftreten dieser vielen Nebenprodukte weist darauf hin, dass die Carbostyril-Bildung keine glatte ist, wovon ich mich hinlänglich überzeugt habe, da trotz mannigfacher Variation der Versuchsbedingung, die Verharzung des grössten Theils des Chinolins bei der Einwirkung der Unterchlorigensäure nicht vermieden werden konnte. Um so überraschender dürfte die Beobachtung Erlenmayer's und Rosenhek's erscheinen, dass beim Kochen von Chinolin mit Chlorkalklösung sich in glatter und ausgiebiger Weise Carbostyril erhalten lässt.

Wenn man eine alkalische Carbostyrillösung mit Natriumhypochlorit versetzt, welches man aus Chlorkalklösung durch Zusatz

[1]) Berichte XVIII. 3295. u. XIX. 489.

von kohlensaurem Natrium bis zur schwach alkalischen Reaction hergestellt hat, so trübt sich die Flüssigkeit vorübergehend und nach etwa 24stündigem Stehen fällt Kohlensäure einen krystallinischen Niederschlag, der zunächst aus Wasser und dann aus warmem Essigäther umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 112° zeigt. Die Verbindung hat sich vollständig identisch erwiesen mit dem Reactionsprodukt von HO Cl auf Chinolin und gab bei der Analyse die für die Verbindung verlangten Werthe.

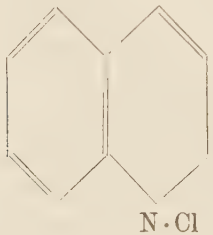
	Gefunden.		Berechnet für $C_9 H_6 \cdot N \cdot O Cl$
C	59,7	59,8	60,11 pCt.
H	3,9	3,9	3,34 pCt.
N		7,8	7,8 pCt.
Cl		19,8	19,69 pCt.

Was zunächst die Stellung des verhältnissmässig lose gebunden Chlor-Atoms in dieser Verbindung anlangt, so befindet es sich unzweifelhaft im Pyridinkern, weil es äusserst leicht abgespalten wird, wobei die Verbindung regelmässig in Carbostyril übergeht.

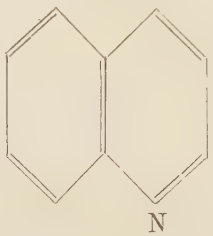
Lässt man auf den Cl haltigen Körper $P Cl_5$ einwirken, so entsteht α Chlorchinolin, welches von Friedländer[1]) beschrieben worden ist.

Dieses Verhalten würden die folgenden zwei Formeln, welche man der neuen Verbindung geben kann, gleich gut erklären.

I.



II.



Die Entscheidung für die eine oder die andere ist schwierig. Erlenmayer[2]) nimmt Formel II an und hält den Körper für den Unterchlorigsäure-Aether des Carbostyrils.

Ich habe mich bemüht, diese Ansicht experimentell zu stützen, indem ich versuchte, das Chlor durch andere Atomgruppen zu ersetzten, was jedoch auf keine Weise gelingen wollte, da das so

[1]) Berichte IV. 333.
[2]) Berichte XIX. 489.

leicht bewegliche Cl-Atom in den Fällen, wo es überhaupt in Reaction trat, stets durch H ersetzt wurde, so dass als Endprodukt immer Carbostyril auftrat. Das geschah z. B. bei der Einwirkung von Zn $(C_2H_5)_2$, von Natriummaloïnsäureäther und von Anilin.

Sandmayer[1]), dem es vor einiger Zeit gelungen ist, eine Methode zur Herstellung von H O Cl Aethern aufzufinden, hat einige solcher Aether genau beschrieben und gezeigt, dass dieselben sehr zersetzlicher Natur sind, der Methyläther explodirt z. B. schon bei gelindem Erwärmen. Das Cl ist in ihm äusserst beweglich und kann leicht herausgenommen werden unter Bildung von Alkohol, und ist auch anderweitig reactionsfähig.

Ferner dürften als Unterchlorigsäure- resp. Unterbromigsäure-Aether die von Benedikt[2]) entdeckten und als Halogenoxylverbindungen aufgefassten Körper anzusehen sein, welche man aus Phenol durch Einwirkung von überschüssigem Cl oder Br leicht herstellen kann.

Eine solche Verbindung ist z. B. das Tribromphenolbrom, welches unter seinen 4 Brom-Atomen eines enthält, welches äusserst leicht beweglich ist und sich von den anderen hierdurch deutlich unterscheidet. Das bevorzugte Br.-Atom ist mit Sauerstoff verbunden. Dasselbe lässt sich sehr leicht herausnehmen, z. B. durch Zn und Salzsäure. Mit Anilin oder Phenol in Reaction gebracht, tritt das Brom am Sauerstoff gleichfalls aus, ohne jedoch durch die Reste des einwirkenden Körpers substituirt zu werden, es entsteht Tribromphenol, während das ausgeschiedene Brom substituirend auf den einwirkenden Körper reagirt, ein Verhalten, welches mit dem meiner neuen Chinolinverbindung übereinstimmt.

Jedoch in einer Hinsicht unterscheidet sich das Tribromphenolbrom sehr bedeutend von dieser. Es ist nämlich in Alkalien absolut unlöslich, während meine Verbindung sich in kalten Alkalien unverändert auflöst und daraus durch Kohlensäure abgeschieden werden kann.

Nach alledem dürfte es gewagt erscheinen, die Verbindung ohne Weiteres als einen H O Cl Aether anzusehen, und es soll versucht werden, die Gründe anzuführen, welche sich dafür geltend machen lassen, dass der Verbindung etwa die durch die Formel I zum Ausdrucke gebrachte Constitution zukommt.

---

[1]) Berichte XIX. 857.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 199. 127. Berichte (Wiener Monats-) I. 349. III.

Körper, bei denen Cl am N sitzt, sind verschiedentlich in der Literatur beschrieben worden, so das Dichloräthylamin von Würz[1]), das Chloräthylacetamid von Norton[2]), das Chinonchlorimid von Schmitt[3]), das Chinondichlordiimid von Krause[4]), das Trichlorchinonchlorimid von Schmitt und Andresen[5]), der Chlorimidokohlensäureäther von Sandmayer[6]) und das Chloracetanilid von Bender[7]).

In allen ist das Cl durch seine Beweglichkeit characterisirt und sehr leicht aus den Verbindungen herauszuehmen, mit Ausnahme des Chlorimidokohlensäureäthers von Sandmayer, und nur in den wenigsten Fällen gelingt es, das Halogen durch Radicale zu ersetzen.

Unter all diesen Körpern verhält sich der von Bender, das Chloracetanilid, in seinem ganzen Verhalten vollständig analog dem meinen.

Um einen Vergleich zwischen beiden Körpern ziehen zu können, dürfte es sich empfehlen, zunächst noch einige Eigenschaften unseres chlorhaltigen Körpers aus Chinolin und H O Cl zu beschreiben.

Derselbe lässt sich aus den meisten Lösungsmitteln nicht gut umkrystallisiren, da er durch dieselben zersetzt wird. Löst man ihn z. B. in abs. Alkohl bei Wasserbadtemperatur, so tritt, nachdem die Flüssigkeit klar geworden, plötzlich eine heftige Reaction ein, durch welche unter Umständen ein Theil der Flüssigkeit aus dem Gefäss geschleudert werden kann und die eben noch klare Lösung ist jetzt vollständig mit Krystallen einer neuen Verbindung erfüllt; dabei tritt ein intensiver Geruch nach Chlor auf.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus abs. Alkohol erhält man einen bei 260° schmelzenden Körper, der sich schwer in Wasser, aber leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln auflöst und besonders gut aus Eisessig in weissen filzigen Nadeln krystallisirt; der Körper enthält noch Cl.

---

[1]) Tschermak. Berichte IX. 146.
[2]) Bl. 30. 106.
[3]) Journ. f. prakt. Chemie [2] 8. 2.
[4]) Berichte XII. 47.
[5]) Berichte XI. 82.
[6]) Berichte XIX 862.
[7]) Berichte XIX. 2272.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Gefunden	Berechnet für $C_9 H_5 \cdot Cl \cdot N \cdot OH$
C 60,36	60,17 pCt.
H 3,62	3,34 pCt.
Cl 20,12	19,78 pCt.

Dieser Körper besitzt zwar die gleiche empirische Zusammensetzung, wie das Ausgangsprodukt, er zeigt jedoch ganz andere Eigenschaften und ist mit demselben nur isomer.

Das Cl ist in der neuen Verbindung so fest gebunden, dass es weder mit SO_2, noch mit feuchtem Silberoxyd oder Zinkstaub in Eisessig, entfernt werden kann.

In Säuren und Alkalien ist sie sehr leicht löslich und kann aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure ausgefüllt werden.

Mit concentrirten Alkalien liefert sie Alkalisalze, von denen das Kaliumsalz besonders schön krystallisirt; es lässt sich auch das Ba-Salz leicht darstellen.

Die Existenz dieser Salze spricht sehr dafür, dass die neue Verbindung eine OH-Gruppe enthält.

Was die Stellung des Cl in der Verbindung anlangt, so war es von vornherein unwahrscheinlich, dass sich dasselbe noch im Pyridinkern befindet, da der vorliegende Körper weder mit dem β noch γ Chlorcarbostyril, welche beide Substanzen Friedländer und Weinberg[1]) hergestellt haben, Aehnlichkeit besitzt und in der That konnte nachgewiesen werden, dass sie das Cl im Benzolring enthält.

Oxydirt man in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Kaliumpermanganat, welches man zweckmässig in 1% Lösung anwendet, zerstört das überschüssige Permanganat durch Zusatz von Alkohol, filtrirt und engt die Flüssigkeit ein, so fällt beim Ansäuern zunächst eine weisse Säure aus, die schnell abfiltrirt wird, worauf sich dann aus dem Filtrate nach einiger Zeit schön gelbe Krystalle vom Schmelzpunkte 247° — 248° ausscheiden, die Chlor enthalten und unzweifelhaft ein gechlortes Isatin vorstellen, wodurch der Beweis erbracht ist, dass die Verbindung das Chlor wirklich im Benzolkern enthält.

Wir haben es hier also mit dem interessanten Fall einer intramolecularen Atomumlagerung zu thun, bei welcher ein Cl Atom vom Pyridinkern des Chinolinmolecüls in den Benzolring wandert.

[1]) Berichte.

Diese intramoleculare Atomverschiebung lässt sich keineswegs allein durch Alkohol bewerkstelligen, sondern auch auf andere Weise.

Es ist schon angegeben worden, dass das Reactionsprodukt von H O Cl und Chinolin am besten aus warmem Essigäther umkrystallisirt wird, verwendet man jedoch hierzu siedenden Essigäther, so vollzieht sich dieselbe Reaction wie bei Anwendung von heissem abs. Alkohol.

Das verschiedene Verhalten des Essigäthers bei Mittlerer- und Siede-Temperatur hat an und für sich nichts besonders Auffallendes, es gewinnt aber dadurch an Interesse, weil der chlorhaltige Körper aus der kalten Essigätherlösung bei freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels ebenfalls intramolecular umgelagert wird, es scheiden sich nämlich am Boden des Becherglases, in welchem die Krystallisation vorgenommen wird, sehr harte, würfelartige Krystalle ab, vom Schmelzpunkt 260°.

Unter Umständen gelingt es jedoch, einen andern Körper zu erhalten. In diesem Falle scheiden sich dann nicht die harten würfelförmigen Krystalle am Boden des Gefässes ab, vielmehr setzt sich an den Wänden des Gefässes bei der Verdunstung des Lösungsmittels eine theilweise verharzte Krystallmasse an. Löst man sie in heissem Essigäther, so fallen beim Erkalten wunderschöne, silberglänzende Krystalle aus, vom Schmelzpunkt 206°. Sie enthalten Cl und ergaben bei der Analyse folgendes Resultat:

	Gefunden		Berechnet für $C_9 H_5 \cdot Cl \cdot N OH$
C	60,2	59,8	60,17 pCt.
H	3,6	3,4	3,4 pCt.
Cl		20,1	19,48 pCt.

Dieser Körper besitzt die empirische Zusammensetzung des Ausgangsproduktes, zeigt aber ein ganz gleiches Verhalten wie der bei 260° schmelzende Körper. Es ist auch in ihm das Cl sehr fest gebunden und da er weder mit dem β noch mit dem γ Chlorcarbostyril identisch ist, dürfte er wahrscheinlich das Halogen ebenfalls im Benzolkern enthalten.

Auch Wasser vermag unter Umständen die Umlagerung des chlorhaltigen Körpers aus Chinolin zu bewerkstelligen. Wie schon erwähnt, lässt sich derselbe aus heissem Wasser leicht umkrystallisiren; dabei hat man jedoch beim Auflösen einige Vorsicht anzuwenden, da er sehr leicht unter Wasser schmilzt und dabei verändert wird.

Diese Veränderung erfolgt am besten, wenn man den krystallisirten Körper mit wenig Wasser, welches nicht zur Lösung hinreicht, über freier Flamme erhitzt, bis er geschmolzen ist; nimmt man nun vom Feuer, so tritt nach wenig Sekunden, ohne dass Cl-Entwicklung zu bemerken wäre, starke Erwärmung der Schmelze ein, wodurch sogar die überstehende Flüssigkeit von selbst wieder in's Sieden geräth und während einiger Minuten darin verharrt. Giesst man das Wasser nach beendeter Reaction ab, so wird die geschmolzene Masse bald starr und harzig und es gelingt aus derselben durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig die umgelagerte Verbindung vom Schmelzpunkte 260° zu isoliren.

Nicht uninteressant ist es, dass dieselbe Umlagerung, welche man mit Hilfe einer Reihe von Lösungsmitteln veranlassen kann, sich auch im festen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur und zwar ganz von selbst vollzieht. Lässt man nämlich die weissen Krystalle des Einwirkungsproduktes von Unterchlorigersäure auf Chinolin an der Luft liegen, so bemerkt man, dass sich ihre Oberfläche bald gelb färbt, diese Färbung theilt sich alsbald auch den innersten Schichten der Krystalle mit und wird lediglich durch die allmählige Bildung der intramolecular umgelagerten Substanz hervorgerufen, dessen Bildung sich auf diese Weise bequem mit blossem Auge verfolgen lässt. Wenn man nämlich das gelb gewordene Produkt untersucht, so zeigt es vollständig veränderte Eigenschaften und gibt beim Umkrystallisiren aus Eisessig den bei 260° schmelzenden Körper.

Ein ganz ähnliches Verhalten wie unser Körper zeigt das Chloracetanilid, welches man durch Behandlung von Acetanilid in essigsaurer Lösung mit Chlorkalk nach der Vorschrift von Bender [1]) gewinnen kann und das folgende Constitution hat: $C_6H_5 — N Cl — CO \cdot CH_3$.

Die Verbindung schmilzt bei 91°, erhitzt man sie jedoch auf 172°, so nimmt die vorher farblose Flüssigkeit eine gelbe Farbe an, die rasch dunkel wird, es erfolgt sodann ein explosionsartiges Aufwallen. Der Körper geht glatt in das isomere p. Chloracetanilid über.

Gegen abs. Alkohol verhält sich dieser Körper dem unsrigen ganz gleich. Erwärmt man ihn nämlich mit diesem Lösungsmittel auf dem Wasserbade, so löst er sich Anfangs unverändert auf, nach einigen Augenblicken erfolgt jedoch ein heftiges Aufwallen des

[1]) Berichte XIX 2272.

Alkohols und sofort scheidet sich p. Chloracetanilid aus. Bei grösseren Mengen Substanz treten gleichfalls die bei uns beobachteten Explosionen ein.

Auch Wasser vermag den Körper vollständig umzulagern, allerdings erst bei längerem Erhitzen unter Druck auf 100°.

Die merkwürdige Wanderung eines Halogens aus der substituirenden Gruppe in den Kern einer aromatischen Verbindung zeigen übrigens die Benedikt'schen Halogenoxylverbindungen ebenfalls, so geht z. B. das Tribromphenolbrom beim Erhitzen mit Schwefelsäure quantitativ in Tetrabromphenol über, indem das Br, welches mit dem Sauerstoff verbunden war, mit einem Benzolwasserstoffatom den Platz tauscht.

Mit abs. Alkohol geht die Umwandlung nicht vor sich. Tribromphenolbrom ist unlöslich darin, erwärmt man es aber, so löst es sich unter Braunfärbung der Flüssigkeit auf; es entsteht Tribromphenol.

Auf Grund der Thatsachen, welche wir soeben diskutirt haben, ist es noch immer schwierig, zu entscheiden, welche der beiden aufgestellten Formeln dem Einwirkungsprodukt von Unterchlorigersäure auf Chinolin zukommt.

Dieser Körper zeigt zwar manche Eigenschaften, welche auch den Unterchlorigsäureäthern und den Halogenoxylverbindungen zukommen, vor allen Dingen lässt sich in ihm wie in diesen das Halogen leicht durch Wasserstoff eliminiren. Auch die intramoleculare Umlagerung, welche die Halogenoxylverbindungen zeigen, findet sich bei unsrer Verbindung in ähnlicher Weise wieder, aber sie erfolgt bei der Chinolinverbindung weit leichter als z. B. bei dem Tribromphenolbrom, wo die Reaction nur bei der Einwirkung heisser Schwefelsäure stattfindet.

Besser als mit den Eigenschaften der Unterchlorigsäureäther und den Halogenoxylverbindungen lässt sich das Verhalten des fraglichen Chinolinderivates in Parallele stellen mit dem derjenigen Verbindungen, in welchen Cl an N gebunden ist, zumal mit dem Verhalten des Chloracetanilids.

In beiden Verbindungen lässt sich das Chlor leicht durch Wasserstoff ersetzen und sie erleiden genau unter denselben Reactionsbedingungen intramoleculare Atomumlagerung, so dass ich nicht anstehe, vor der Hand der Formel I vor der Formel II den Vorzug zu geben und diese Verbindung aufzufassen als ein Pseudochlorcarbostyril. Ich will jedoch nicht unerwähnt lassen, dass beide

Formeln die Löslichkeit der Chinolinverbindung in Alkalien nicht zu erklären vermögen.

Nachdem die leichte Ueberführung des Pseudochlorcarbostyrils in eine isomere Verbindung, welche Chlor im Benzolkern enthält und den Character eines wahren Carbostyrils zeigt, constatirt war, hatte es ein besonderes Interesse, die im Benzolkern substituirten Cl Carbostyrile von bekannter Constitution herzustellen, um sie mit den bei der intramolecularen Umlagerung entstandenen Verbindungen zu vergleichen.

p. Chlorchinolin.

Von dem p. Chlorchinolin stellt man, wie beim Chinolin angegeben wurde, das borsaure Salz dar und versetzt dessen Lösung mit Chlorkalklösung. Sehr bald tritt Trübung der Flüssigkeit ein, es scheiden sich gelbliche, krystallinische Flocken ab, deren Abscheidung nach einigen Stunden vollständig ist, und filtrirt dann die ausgeschiedene Krystallmasse ab. Das erhaltene Rohprodukt schmilzt bei 135° und zeigt eine gelbliche Farbe. Es ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich, auch in abs. Alkohol, aus dessen Lösung es auf Zusatz weniger Tropfen Wasser unverändert ausfällt. Diese Art der Reinigung ist jedoch nicht zu empfehlen, da hierbei leicht Zersetzung eintreten kann, indem sich Chlorgeruch bemerklich macht und die früher beim Pseudochlorcarbostyril beschriebene Chlorreaction eintreten kann.

In heissem Wasser ist der erhaltene neue Körper leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 145° ab.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Gefunden		Berechnet für $C_9H_5 \cdot Cl \cdot N \cdot O$ Cl.
C	50,45	50,45 pCt.
H	2,5	2,3 pCt.
Cl	32,6	33,1 pCt.

Die erhaltene Verbindung ist ein volles Analogon des Pseudochlorcarbostyrils.

In Natronlauge löst sie sich in der Kälte leicht auf und kann mit Kohlensäure wieder aus der Lösung abgeschieden werden.

Bemerkenswerth ist die Dimorphie, welche sie zeigt.

Löst man sie in heissem Eisessig, so fallen beim Erkalten glänzende, sich fettig anfühlende Blättchen aus, vom Schmelzpunkte 115°. Bei längerem Liegen an der Luft verschwindet jedoch

der Fettglanz, die Krystalle verblassen und es erhöht sich der Schmelzpunkt.

Löst man dagegen das Rohprodukt in heissem Essigäther, worin es leicht löslich ist, so krystallisiren beim Erkalten schöne weisse Nadeln heraus, die sich an der Luft nicht verändern, sehr beständig sind und den Schmelzpunkt 145° zeigen. Diese Modification ist die beständigere.

Es ist mir nicht gelungen durch Umschmelzen und Erstarrenlassen die labile Modifikation in die stabile zu verwandeln, denn beim Schmelzen entwickelt der Körper Gas und schmilzt nach dem Erstarren erst wieder bei 240°; ein Verhalten, welches auch die stabile Modification zeigt.

Das Chlor ist in diesem Körper leicht herauszunehmen, man hat nur nöthig die alkalische Lösung längere Zeit tüchtig zu kochen und mit Kohlensäure, oder einer Mineralsäure auszufüllen, um zum Carbostyril zu gelangen.

Allerdings findet die Zersetzung in diesem Falle etwas schwieriger statt, als bei dem entsprechenden Pseudochlorcarbostyril.

Gleich dem Carbostyril zeigt die neue Verbindung ein gutes Krystallisationsvermögen. Aus abs. Alkohol fällt sie auf Zusatz von Wasser krystallinisch aus. Man reinigt sie am Besten durch Umkrystallisiren aus Eisessig. Sie ist sublimirbar und zeigt den Schmelzpunkt 260°.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

Gefunden		Berechnet für $C_9 H_5 \cdot Cl \cdot N OH$
C	60,30	60,1 pCt.
H	3,21	3,3 pCt.
Cl	19,84	19,89 pCt.

Die Alkalisalze fallen aus concentrirten alkalischen Lösungen in schönen glänzenden Krystallen aus.

Dieser Körper zeigt sich in seinem ganzen Verhalten, wie durch seinen Schmelzpunkt als vollständig identisch mit dem aus Pseudochlorcarbostyril durch Wanderung des Chlors erhaltenen Körper vom Schmelzpunkt 260°.

Um die Identität dieser Verbindung mit dem p. Chlorcarbostyril bis zur Evidenz zu erweisen, habe ich dieselbe in alkalischer Lösung mit Natriumhypochlorit versetzt. Beim Einleiten von Kohlensäure fiel ein krystallinischer Körper aus, der den Schmelzpunkt 135° zeigte und durch Umkrystallisiren aus Essigäther und Eisessig in

der That die beiden Modificationen des p. Chlor-Pseudochlorcarbostyrils vom Schmelzpunkt 145° und 115° gab.

m. Chlorchinolin.

Stellt man das borsaure Salz des m. Chlorchinolins vom Schmelzpunkt 38° auf die schon mehrfach beschriebene Art und Weise her und versetzt seine wässrige Lösung mit Chlorkalklösung, so scheiden sich schon nach einigen Stunden lange, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 155° ab. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Sie sind in allen Lösungsmitteln leicht löslich und reinigt sie am besten durch Umkrystallisiren aus Eisessig.

Das Verhalten der Verbindung ist gleich dem der analogen Körper aus Chinolin und p. Chlorchinolin.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Gefunden	Berechnet für $C_9 H_5 \cdot Cl \cdot N \cdot O$ Cl
C 50,7	50,45 pCt.
H 2,46	2,3 pCt.

Kocht man die alkalische Lösung einige Zeit und fällt mit Kohlensäure aus, so erhält man ein feines weisses Pulver, welches mit etwas anorganischer Substanz vermengt ist. In Eisessig gelöst, scheiden sich auf Zusatz von wenig Tropfen Wasser schöne weisse Nadeln aus von Schmelzpunkt 287°.

Schöner und reiner erhält man den Körper, wenn man heissen abs. Alkohol als Lösungsmittel nimmt, beim Erkalten scheiden sich dann wundervolle silberglänzende Blättchen ab.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

Gefunden	Berechnet für $C_9 H_5 \cdot Cl \cdot N \cdot OH$
C 60,1	60,23 pCt.
H 3,3	3,48 pCt.

Der Körper verhält sich in jeder Hinsicht wie die analogen Carbostyrile.

o. Cl Chinolin.

3 Gramm dieses Körpers wurden in der bekannten Weise in das borsaure Salz verwandelt und die wässerige Lösung mit Chlorkalklösung versetzt. Nach 24stündigem Stehen hatte sich die Flüssigkeit weder getrübt, noch hatten sich Krystalle abgeschieden. Erst nach 48stündigem Stehen schieden sich weisse Flocken ab und nach 3 Tagen war die Abscheidung beendet.

Die ausgeschiedenen Krystalle wurden abfiltrirt und stark mit anorganischer Substanz befunden. Die Ausbeute war schlecht.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist das erhaltene Produkt leicht löslich; aus warmem Essigäther krystallisirt es beim Erkalten in schönen weissen Nadeln, von Schmelzpunkt 211°.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Gefunden	Berechnet für $C_9 H_4 Cl_3 N$.
C 45,92	46,45 pCt.
H 1,93	1,32 pCt.
Cl 43,1	45,7 pCt.

Dieser Körper ist nicht nur anders zusammengesetzt, sondern zeigt auch ein ganz anderes Verhalten, wie die bisher beschriebenen Einwirkungsprodukte von Unterchlorigersäure auf Chinolinbasen.

Das Chlor ist in demselben sehr fest gebunden und kann weder mit feuchtem Silberoxyd, noch bei der Behandlung mit Schwefligersäure oder mit Zinkstaub und Eisessig herausgenommen werden.

Leider liessen sich mit der geringen Menge Material, die mir zur Verfügung standen, weitere Versuche, welche die Constitution dieser Verbindung hätten aufklären können, nicht anstellen.

Das Studium der Einwirkung der Unterchlorigensäure auf o. und p. Chlorchinolin und auf das eine der bekannten m. Chlorchinoline hat nur zu dem Ergebniss geführt, dass jenes bei 260° schmelzende Umwandlungsprodukt des Pseudochlorcarbostyrils nichts anderes als p. Chlorcarbostyril ist, während die Frage nach der Constitution des unter Umständen beobachteten anderen bei 206° schmelzenden isomeren Körpers hierdurch nicht gelöst werden konnte.

Diese Verbindung zeigt vollständig das Verhalten der Carbostyrile und wird deshalb, da sie mit Sicherheit weder β noch γ Chlorcarbostyril ist, aller Wahrscheinlichkeit nach im Benzolkern chlorirtes Carbostyril sein, welches das Chlor entweder in der zweiten Metastellung oder in der Orthostellung enthält.

Diese Frage zu entscheiden, muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

p. Toluchinolin.

In seinem Verhalten zeigt sich das p. Toluchinolin vollständig dem Chinolin gleich.

Stellt man auf die bekannte Weise sein borsaures Salz dar und versucht man dasselbe durch 6—7 maliges Behandeln mit

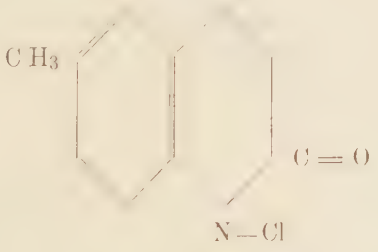
Wasser in Lösung zu bringen, so bemerkt man unter Umständen schon, wenn man zum zweiten Male Wasser zu der Krystallmasse bringt, dass sich dieselbe theilweise zersetzt, indem freies p. Toluchinolin abgeschieden wird, wodurch nicht unbeträchtliche Verluste entstehen.

Beim Zugeben von Chlorkalklösung zu der filtrirten wässrigen Lösung des borsauren Salzes trübt sich diese bald und es fallen kleine gelbliche Nadeln aus. Nach 24 stündigem Stehen ist die Abscheidung vollständig. Die abfiltrirten und getrockneten Krystalle werden aus warmem Essigäther umkrystallysirt und scheiden sich in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 120,5° ab, sie enthalten Chlor.

Im Vacuum getrocknet, ergab die Analyse folgende Werthe:

Gefunden	I	II	Berechnet für C_{10} H_8 No Cl.
C	61,92	61,87	62,0 pCt.
H	4,32	4,32	4,13 pCt.
Cl	—	18,40	18,34 pCt.

Dieser Körper entspricht in seinem Verhalten dem Pseudochlorcarbostyril vollständig und ist als B. 3 Methyl-Pseudochlorcarbostyril anzusehen, dem folgende Formel zukommt.



Schmilzt man die Verbindung im Capillarröhrchen, so bemerkt man nach dem Schmelzen eine Gasentbindung, die Substanz erstarrt wieder und zeigt dann einen über 200° liegenden Schmelzpunkt.

Abs. Alkohol wirkt auf die Verbindung in gleicher Weise ein wie auf Pseudochlorcarbostyril.

Löst man sie darin bei Siedetemperatur auf, so tritt eine sehr energische Reaction ein und man erhält ein Krystallgemisch, aus welchem sich ein in abs. Alkohol sehr schwerlöslicher Körper vom Schmelzpunkt 281°, isoliren lässt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Gefunden	Berechnet für C_0 H_7 Cl N CH
C 61,43	62,01 pCt.
H 4,01	4,13 pCt.
Cl 18,54	18,34 pCt.

Der erhaltene Körper ist, wie zu erwarten war, isomer mit B. 3 Methyl-Pseudochlorcarbostyril.

Das Chlor ist in ihm sehr fest gebunden und es gelingt auf keine Weise, dasselbe herauszunehmen.

Die sonstigen Eigenschaften der Verbindung, zumal die leichte Löslichkeit in Alkalien, charakterisiren sie als ein wahres Carbostyrilderivat, so dass man wohl nicht irre geht, wenn man die Verbindung als ein im Benzolkern chlorirtes B. 3 Methyl-Carbostyril auffasst.

Das Chlor lässt sich aus dem B. 3 Methyl-Pseudochlorcarbostyril sehr leicht herausnehmen und geht dabei in das entsprechende Carbostyril über.

Kocht man den chlorhaltigen Körper einige Zeit mit Natronlauge und leitet dann Kohlensäure ein, so scheidet sich ein chlorfreier Körper in Flocken ab, der nichts anderes als der B. 3 Methyl-Carbostyril ist. In allen Lösungsmitteln leicht löslich, reinigt man es am besten durch Lösen in abs. Alkohol und Kochen mit etwas Thierkohle. Versetzt man das Filtrat dann mit wenig Wasser, so scheidet sich das Carbostyril in weissen Fasern vom Schmelzpunkt 228° aus.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

Gefunden	Berechnet für C_{10} $H_8 \cdot N \cdot OH$
C 74,99	75,49 pCt.
H 5,80	5,8 pCt.

Durch Einwirkung concentrirter Alkalilauge lassen sich sowohl das K als das Na Salz des B. 3 Methyl-Carbostyrils in glänzenden Krystallen enthalten. Auch das Barytsalz wurde dargestellt.

Das Tolucarbostyril kann man auch direkt, ohne Zwischenprodukt aus p. Toluchinolin erhalten.

Man verfährt auf folgende Weise.

1 Liter Wasser wird auf dem Wasserbade in einem 2 Liter-Kolben erwärmt, 5 gr p. Toluchinolin und 50 gr gepulverte Borsäure hinzugegeben und so lange tüchtig durchgeschüttelt, bis sich die Borsäure und das Toluchinolin gelöst haben. Nun fügt man

bei etwa 50° 200 gr Chlorkalklösung zu der Flüssigkeit. Dabei tritt sofort durch Abscheidung des Toluchinolins Trübung ein. Durch weiteres andauerndes Schütteln kann man das ausgeschiedene Toluchinolin theilweise wieder in Lösung bringen, die Flüssigkeit klärt sich. Ein Theil des nicht wieder in Lösung gegangenen Toluchinolins setzt sich jedoch an den Kolbenwandungen als harzige Masse fest. In diesem Augenblicke filtrirt man ab. Nach wenig Augenblicken scheiden sich sehr schöne Krystalle von p. Tolucarbostyril aus, die abfiltrirt werden. Sie sind vollständig rein, da sie direct den Schmelzpunkt 228° zeigen.

Die Ausbeute lässt bei diesem Verfahren jedoch viel zu wünschen übrig, weil das Toluchinolin zum grössten Theile verharzt.

Lässt man auf das p. Tolucarbostyril in alkalischer Lösung Natriumhypochlorit reagiren, so scheidet sich beim Einleiten von Kohlensäure nach einiger Zeit aus der Lösung das B. 3 Methyl-Pseudochlorcarbostyril vom Schmelzpunkt 120,5° ab.

Beim Studium der im Benzolkern chlorirten Chinoline hatte sich ergeben, dass das o. Chlorchinolin bei der Behandlung mit Unterchlorigersäure ein von den isomeren Körpern abweichendes Verhalten zeigt.

Ich habe mich deshalb veranlasst gesehen, noch einige andere in der o. Stellung substituirte Chinoline der Unterchlorigsäurereaction zu unterwerfen und dabei hat sich in der That erwiesen, dass auch das o. Tolu- und o. Oxychinolin, die untersucht wurden, das gleiche abnorme Verhalten zeigen.

o. Toluchinolin.

Um dieses Toluchinolin auf die gewöhnliche Weise durch Zusatz von Chlorkalklösung zur Lösung des borsauren Salzes zu verarbeiten, muss man einige Aenderungen der Methode eintreten lassen. Zunächst bedarf das o. Toluchinolin zur Lösung eines weit grösseren Ueberschusses von Borsäure, wie die anderen Chinoline. Das borsaure Salz, welches sich beim Erkalten der warmen wässrigen Lösung in glänzenden Schuppen absetzt, ist sehr leicht zersetzlich, wodurch die grossen Verluste bedingt werden, die man beim Herstellen der kalten wässrigen Auflösung erleidet, welche zum Versetzen mit Chlorkalklösung bestimmt ist. Mit der gewöhnlich gebrauchten Menge Chlorkalklösung reicht man ausserdem bei dem o. Tolu-

chinolin nicht. Man wendet zweckmässig die doppelte Menge, also auf 5 Theile der wässrigen borsauren o. Toluchinolinlösung etwa 2 Theile Chlorkalklösung an. Die Abscheidung einer neuen Verbindung erfolgt dabei nur sehr langsam und in sehr geringer Menge. Nach 48 Stunden filtrirt man die gebildeten Krystalle ab, trocknet sie auf porösen Platten und krystallisirt sie aus Essigäther um, wobei sie in schönen weissen Nadeln von Schmelzpunkt 275°, erhalten werden.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Gefunden	Berechnet für $C_9 H_5 \cdot N \cdot Cl_2$
C 56,84	56,64 pCt.
H 3,3	3,1 pCt.

Dieser Körper zeigt ein dem analogen o. Chlorchinolinprodukt ganz gleiches Verhalten. Er ist wie dieses ebenfalls durch Eintritt von 2 Cl Atomen in das Molacül des orthosubstituirten Chinolins gebildet worden und es gelingt nicht eines der eingetretenen Chloratome durch feuchtes Silberoxyd, schweflige Säure oder Zinkstaub und Eisessig herauszunehmen.

In Alkalien ist der Körper so gut wie unlöslich und scheidet sich aus heissen Lösungen bei Erkalten unverändert ab.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte, die in der Weise, wie früher beim p. Cl. Chinolincarbostyril angegeben worden ist, ausgeführt wurde, nur mit dem Unterschied, dass dieser Körper nicht in Lösung, sondern in fein vertheiltem Zustande in der alkalischen Flüssigkeit sich befindet, liess sich ein Körper erhalten, der etwa bei 220° schmilzt, gelblich aussieht und kein Chlor enthält. In Alkalien löst sich der Körper in violetter Farbe auf, die beim Erwärmen in Gelb übergeht, zeigt also ein dem Isotin gleiches Verhalten.

Man darf hieraus wohl schliessen, dass die in das o. Toluchinolin eingetretenen Chloratome sich im Pyridinkern befinden.

o. Oxychinolin.

Gibt man zu einer concentrirten alkalischen Lösung von o. Oxychinolin tropfenweise eine concentrirte Lösung von Natriumhypochlorit, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün und bei weiterem Zusatz von Cl O Na erstarrt sie plötzlich zu einer Krystallmasse, welche man schnell abfiltrirt und auf porösen Platten trocknet.

Der neue Körper stellt ein Cl haltiges Natriumsalz dar. Leitet man in seine wässrige Lösung Kohlensäure ein, so fallen weisse Nadeln aus, die aus Eisessig oder Essigäther schön krystallisiren und bei 180° schmelzen.

Eine Chloranalyse ergab folgendes Resultat:

Gefunden	Berechnet für $C_9 H_5 \cdot O \cdot Cl_2 N$
Cl 32,28	32,86 pCt.

Der Körper zeigt ein gleiches Verhalten wie die entsprechenden schon beschriebenen o. Verbindungen, und es gelingt weder mit feuchtem Silberoxyd, noch mit schwefliger Säure oder Zinkstaub und Eisessig eines der Cl Atome zu eliminiren.